

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: September 27, 2002

Application Number: Japanese Patent Application No. 2002-284434
[ST.10/C]: [JP2002-284434]

Applicant (s): NEMOTO & CO., LTD.

September 17, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office

Yasuo IMAI (official seal)
Certificate No. 2003-3076531

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日
Date of Application:

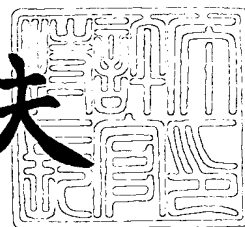
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 4 4 3 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 8 4 4 3 4]

出 願 人 根 本 特 殊 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 5 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 PB02380NMT

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G01N 27/404

【発明者】

【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

【氏名】 前野 起男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

【氏名】 中野 裕美

【特許出願人】

【識別番号】 390031808

【氏名又は名称】 根本特殊化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062764

【弁理士】

【氏名又は名称】 樺澤 襄

【電話番号】 03-3352-1561

【選任した代理人】

【識別番号】 100092565

【弁理士】

【氏名又は名称】 樺澤 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100112449

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 哲也

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 010098**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 電気化学式センサ
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸を含んだ電解質溶液が貯留される電解質溶液貯留部を有するケースと、

このケースに嵌合するキャップと、

このキャップおよび前記ケースのいずれかに収容される検知電極、参照電極および対向電極と、

これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかを前記ケースおよびキャップのいずれかに保持しつつ、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに接触する接触部と、前記ケースおよびキャップのいずれかの外部へと導出したリード部とを備え、これら接続部およびリード部が継ぎ目なく一体構造であり、タンタルおよびこのタンタルを含んだ合金のいずれかからなる電極ピンとを具備したことを特徴とした電気化学式センサ。

【請求項 2】 電極ピンは、ケースおよびキャップのいずれかに一体成形されている

ことを特徴とした請求項 1 記載の電気化学式センサ。

【請求項 3】 電極ピンは、曲げ部を有し、この曲げ部により検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースおよびキャップのいずれかに保持している

ことを特徴とした請求項 1 または 2 記載の電気化学式センサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質溶液が貯留される電解質溶液貯留部を有するケースを備えた電気化学式センサに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、この種の電気化学式センサである電気化学式ガスセンサとしては、内部

に電解質溶液が貯留される電解質溶液貯留部を有するケースを備えている。このケースの内部には、検知電極、参照電極および対向電極が収容されている。さらに、このケースには、このケース内の検知電極、参照電極および対向電極から外部へと貫通した複数の導体である電極ピンが取り付けられている。

【0 0 0 3】

そして、これら電極ピンは、これら検知電極、参照電極および対向電極からの出力を外部へと引き出すために、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに接触されている。さらに、これら電極ピンは、チタン(T i)、タンタル(T a)、ジルコニウム(Z r)、あるいはこれらの合金などからなるリード部の先端部に白金(P t)からなる細長片状のリボン部のなどが溶接されている。そして、これらリボン部が、検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに接するように構成されて、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに電氣的に接続されているものが知られている(例えば、特許文献 1 参照)。

【0 0 0 4】

また、これら電極ピンのリード部を、銅(C u)、ニッケル(N i)、チタン(T i)などの合金とすることも一般的に知られている。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特開平 6 - 3 0 0 7 3 5 号公報 (第 4 頁、図 2、図 4)

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記電気化学式センサの電極ピンのリード部の先端部に溶接されたリボン部を、白金(P t)にて構成した場合には、一般に、白金は耐食性に優れているが、非常に高価であるため製造コストが向上してしまう。また、この電極ピンのリード部を銅あるいは銅合金にて構成した場合には、ケースの外部へ導出させる外部ピンとしては優れているが、耐食性が低いことから、耐久性の確保が容易ではない。

【0 0 0 7】

さらに、これら電極ピンをリード部とリボン部との 2 つの部品にて構成した場

合には、部品点数が多くなるとともに溶接工程が増え、製造コストが向上してしまい、これらリード部とリボン部との溶接部分での溶接不良や電食、機械的な強度不良などによる接触不良のおそれがある。また、局部電池を構成してしまい、計測精度が低下してしまうおそれがあり、さらには、これら電極ピンの構造が複雑になるので、信頼性の確保が容易ではないという問題を有している。

【0 0 0 8】

本発明は、このような点に鑑みなされたもので、耐食性に優れ製造性が向上した電気化学式センサを提供すること目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の電気化学式センサは、硫酸を含んだ電解質溶液が貯留される電解質溶液貯留部を有するケースと、このケースに嵌合するキャップと、このキャップおよび前記ケースのいずれかに収容される検知電極、参照電極および対向電極と、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかを前記ケースおよびキャップのいずれかに保持しつつ、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに接触する接触部と、前記ケースおよびキャップのいずれかの外部へと導出したリード部とを備え、これら接続部およびリード部が継ぎ目なく一体構造であり、タンタルおよびこのタンタルを含んだ合金のいずれかからなる電極ピンとを具備したものである。

【0 0 1 0】

そして、ケースの電解質溶液貯留部に貯留される電解質溶液が硫酸を含んでいる場合には、タンタルは硫酸に対して耐食性を有し比較的安価であるから、このケースおよびこのケースに嵌合するキャップのいずれかに収容される検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに接触する接触部と、これらケースおよびキャップのいずれかに外部へと導出したリード部とを継ぎ目なく一体構造とするとともに、タンタルおよびこのタンタルを含んだ合金のいずれかからなる電極ピンとする。この結果、この電極ピンの硫酸に対する耐食性を確保できるとともに、製造性が向上する。また、タンタルは、比較的大きな剛性を有するので、このタンタルおよびこのタンタルを含んだ合金のいずれかからなり継ぎ目なく一体構造

とした電極ピンの剛性により、検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースに確実に保持させることが可能となるとともに、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに対して電極ピンを確実に接触させることが可能となる。

【0 0 1 1】

請求項 2 記載の電気化学式センサは、請求項 1 記載の電気化学式センサにおいて、電極ピンは、ケースおよびキャップのいずれかに一体成形されているものである。

【0 0 1 2】

そして、電極ピンをケースおよびキャップのいずれかと一体成形することにより、これら電極ピンとケースおよびキャップのいずれかが一部品となるから、構造が簡略となるとともに部品点数が削減されるので、組立工数が少なくなり製造性がより向上する。

【0 0 1 3】

請求項 3 記載の電気化学式センサは、請求項 1 または 2 記載の電気化学式センサにおいて、電極ピンは、曲げ部を有し、この曲げ部により検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースおよびキャップのいずれかに保持しているものである。

【0 0 1 4】

そして、電極ピンの曲げ部にて検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースおよびキャップのいずれかに保持させることにより、この電極ピンの曲げ部の有するバネ機能によって、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかを確実にケースおよびキャップのいずれかに保持させることが可能となるとともに、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに対して電極ピンを確実に接触させることが可能となる。

【0 0 1 5】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電気化学式センサの一実施の形態を図 1 ないし図 5 を参照して説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 ないし図 5 において、1 は電気化学式センサとしての電気化学式ガスセンサで、この電気化学式ガスセンサ 1 は、断面略凹状の電解質溶液貯留部 2 が内部に形成された平坦な有底略矩形筒状のケース 3 を備えている。このケース 3 は、ポリフェリリンオキサイド(P P O)やポリフェニレンエーテル(P P E)などの耐酸性を有する樹脂により成形されている。

【 0 0 1 7 】

また、このケース 3 には、このケース 3 の電解質溶液貯留部 2 を液密に閉塞保持する有底略矩形筒状のキャップ 4 が嵌合されて一体的に接合されて構成されている。このキャップ 4 もまた、ケース 3 と同じ素材にて成形されている。ここで、電気化学式ガスセンサ 1 のケース 3 側を底部 5 とするとともに、この電気化学式ガスセンサ 1 のキャップ 4 側を上部 6 とする。

【 0 0 1 8 】

そして、ケース 3 の底部 5 には、平坦な底面部 11 が形成されており、この底面部 11 の周縁の内側には、この底面部 11 の周縁に沿って、このケース 3 の上部 6 側に向けて突出した略矩形筒状の外周壁部 12 が一体的に形成されている。なお、この外周壁部 12 の内部である底面部 11 上が電解質溶液貯留部 2 となる。そして、この電解質溶液貯留部 2 には、電解質溶液 13 として硫酸(H_2SO_4)を含んだ水溶液、すなわち硫酸水溶液が所定量注入されて貯留されている。

【 0 0 1 9 】

また、このケース 3 の外周壁部 12 の内側には、この外周壁部 12 の上下方向に沿った平板状の内リブ 14 が複数、例えば 6 個程設けられている。これら内リブ 14 は、外周壁部 12 における互いに対向した両側部と、この外周壁部 12 における一端部とのそれぞれに 2 つずつ離間されて設けられている。また、これら各内リブ 14 は、ケース 3 の底面部 11 に対して一体的に連続しており、これら内リブ 14 の上端部は、ケース 3 の外周壁部 12 の上端縁よりも内側に位置している。さらに、これら各内リブ 14 の上端部は、ケース 3 の底面部 11 に対して平行に形成されている。

【 0 0 2 0 】

さらに、このケース 3 内における底面部 11 の略中央部上には、このケース 3 の

底面部11から上部に向けて突出した略柱状の柱部としての柱状突起15が複数、例えば7個程一体的に設けられている。これら柱状突起15は、図1および図4に示すように、ケース3の底面部11上の略中央部に、この底面部11の長手方向に沿って3枚が互いに平行に離間されて配設されているとともに、残りの4枚が、互いに平行に配設された3枚の柱状突起15間を閉塞するように、互いに平行に離間された状態で配設されている。

【0 0 2 1】

さらに、これら各柱状突起15のうち、中央部に位置する柱状突起15以外の各柱状突起15それぞれの両側面部には、ケース3の底面部11から各柱状突起15の先端部である上端部へと亘った断面凹弧状のくぼみである供給溝部16が、このケース3の上下方向に沿って形成されている。これら供給溝部16は、ケース3の電解質溶液貯留部2に貯留させた電解質溶液13を、これら供給溝部16による毛細管現象によって、各柱状突起15の上部6へと導いて供給させる。

【0 0 2 2】

また、これら供給溝部16は、各柱状突起15それぞれの一側面においては、これら各柱状突起15の幅方向における中央部に1つ形成されている。さらに、これら供給溝部16は、各柱状突起15それぞれの他側面においては、これら各柱状突起15の幅方向における両側縁から所定距離離間した位置に2つ形成されている。

【0 0 2 3】

一方、ケース3にキャップ4を嵌合させた際に、このケース3内における柱状突起15とキャップ4との間に形成される空間には、検知電極17、参照電極18および対向電極19を有するセル21が配設されている。そして、このセル21の検知電極17は、白金(P t)、金(A u)、パラジウム(P d)からなる群の少なくともいずれか1つ以上の元素を含む材料で構成された触媒と疎水性樹脂とを含んでいる。

【0 0 2 4】

また、この疎水性樹脂としては、低分子量フッ素樹脂としての低分子量ポリテトラフルオロエチレンと高分子量フッ素樹脂としての高分子量ポリテトラフルオロエチレンとが適当な配合比で配合されて構成されている。ここで、高分子量ポリテトラフルオロエチレンとは、この高分子量ポリテトラフルオロエチレンの微

粒子を水や有機溶媒などに分散させたディスパーション状のものをを用いている。

【0 0 2 5】

さらに、セル21の検知電極17は、シート状のシール材としても機能する基体22の一方の面に印刷などにより直接形成されている。この基体22は、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)などのフッ素樹脂材質にて構成されており、液体を通さない疎水性および気体を通す通気性のそれぞれを有する多孔質な面状に形成されている。また、この基体22は、ケース3の底面部11の長手方向および幅方向のいずれよりも大きな長手方向および幅方向を有する略長方形状に形成されている。

【0 0 2 6】

そして、この基体22は、検知電極17が印刷された一主面である底部5側をケース3の底面部11側に向けて、このケース3の外周壁部12上に載置させた状態で、このケース3の外周壁部12にキャップ4を嵌合させた際に、これらケース3およびキャップ4の間に、この基体22の周縁部が挟み込まれ、これらケース3およびキャップ4間を液密にシールさせて、これらケース3とキャップ4との液密な嵌合を可能にする。

【0 0 2 7】

さらに、この基体22の一主面に印刷された検知電極17は、図1に示すように、この基体22の一主面の幅方向における中心部に設けられた円形状の検知面部23を備えている。この検知面部23は、基体22の一主面の長手方向における中心部よりも一端部側に設けられている。また、この検知面部23の外周縁の一部には、細長略矩形状の接続片部24が一体的に設けられている。この接続片部24は、検知面部23の法線方向に沿って突出しており、基体22の一主面の長手方向における他端部側に向けて突出している。また、この接続片部24は、基体22の一主面の長手方向に沿って検知面部23の外周縁の一部から突出している。

【0 0 2 8】

一方、セル21の参照電極18および対向電極19のそれぞれは、このセル21の検知電極17と同様の触媒および疎水性樹脂を含んでいる。さらに、これら参照電極18および対向電極19それぞれは、シート状の電解質溶液保持体25の一方の面である

同一面としての下側面に厚膜印刷法であるスクリーン印刷等などにより直接略櫛状に形成されている。さらに、これら参照電極18および対向電極19のそれぞれは、電解質溶液保持体25の内部、例えば、この電解質溶液保持体25の厚さ方向における3分の1程度にまで触媒が浸透しており、これら参照電極18および対向電極19による電解質溶液保持体25への密着性が確保されて、振動や衝撃に強い電極層とされている。

【0029】

また、この電解質溶液保持体25は、親水性および絶縁性を有するガラス繊維としてのガラスウールなどの材質により面状に形成されている。さらに、この電解質溶液保持体25の長手方向における一端部の中央部には、凹状に切り欠かれた切欠凹部20が形成されている。そして、この電解質溶液保持体25は、一方の面に印刷された参照電極18および対向電極19を下側に向けた状態で、ケース3の各柱状突起15の上端部にて支持されて、これら各柱状突起15上に配設されている。また、この電解質溶液保持体25は、ケース3内に収容される際に、このケース3の各内リブ14の内側に配設されている。

【0030】

ここで、参照電極18は、図1および図4に示すように、電解質溶液保持体25の下面における切欠凹部20の一側縁に沿って、この一側縁から離間された位置に設けられた直線部26を有している。また、この直線部26における電解質溶液保持体25の他側縁に向かった一側縁には、互いに平行に離間されて、この直線部26に対して垂直に突出した複数、例えば2つの突出部27が形成されている。これら各突出部27は、電解質溶液保持体25の切欠凹部20の基端側に形成されている。

【0031】

さらに、対向電極19もまた、電解質溶液保持体25の下面における切欠凹部20の他側縁に沿って、この他側縁から内側に離間された位置に設けられた直線部28を有している。また、この直線部28における電解質溶液保持体25の一側縁に向かった一側縁には、互いに平行に離間されて、この直線部28に対して垂直に突出した複数、例えば2つの突出部29が形成されている。これら各突出部29もまた、電解質溶液保持体25の切欠凹部20の基端側に形成されている。なお、この対向電極19

の各突出部29は、参照電極18の各突出部27のそれぞれに対して絶縁されており、この対向電極19の一方の突出部29が参照電極18の突出部27間に位置し、この対向電極19の他方の突出部29が、参照電極18の一方の突出部27の外側に位置している。

【0 0 3 2】

そして、これら参照電極18および対向電極19が下面に印刷された電解質溶液保持体25の上面には、検知電極17が印刷された側を下側に向けて下面とした状態で、基体22が重ね合わされている。この結果、これら検知電極17、参照電極18および対向電極19のそれぞれによって電解質溶液保持体25が互いに絶縁されて挟み込まれるように構成されている。

【0 0 3 3】

また、この状態で、ケース3の電解質溶液貯留部2に貯留された電解質溶液13は、このケース3の柱状突起15の供給溝部16による毛細管現象によって、このケース3の柱状突起15上に配設された電解質溶液保持体25へと導いて供給されて、この電解質溶液保持体25へと浸透する。さらに、この電解質溶液保持体25へと供給されて浸透した電解質溶液13は、参照電極18および対向電極19へと供給されるとともに、この電解質溶液保持体25を通じて検知電極17へと供給される。なお、この検知電極17が印刷された基体22と、参照電極18および対向電極19が印刷された電解質溶液保持体25とによってセル21が構成されている。

【0 0 3 4】

さらに、ケース3の電解質溶液貯留部2の内部には、通気性および疎水性を有する多孔質な細長帯状のガス抜き用、すなわちエアベント用のシート体としてのメンブレンシート31が収容されている。このメンブレンシート31は、ケース3に収容された電解質溶液保持体25および基体22の上部6に位置し、この基体22の少なくとも一部分に中央部が接するとともに、互いに向かい合う二辺の端部である長手方向における両端部が、これら電解質溶液保持体25および基体22それぞれの両側部を介して、ケース3の電解質溶液貯留部2内へと到達して、このケース3の底面部11に接するように、このケース3の電解質溶液貯留部2内に収容されている。

【 0 0 3 5 】

また、このメンブレンシート31は、例えばポリテトラフルオロエチレン(P T F E)などのフッ素樹脂材質にて成形されている。さらに、このメンブレンシート31は、電気化学式ガスセンサ1をどのような方向に向けて設置させた場合であっても、ケース3の電解質溶液貯留部2内のガスを、基体22を介してキャップ4の開口部41から外部へと解放させることにより、このケース3内の圧力を外部の圧力である大気圧と均等にさせて、このケース3の電解質溶液貯留部2に貯留された電解質溶液13の液漏れを防止させる。

【 0 0 3 6 】

一方、ケース3における柱状突起15が形成された側の反対側、すなわち、このケース3の長手方向における他端側に位置する外周壁部12には、タンタル(T a)からなる継ぎ目のない一体構造の略S字状屈曲した細長棒状の3本の電極ピン32, 33, 34のリード部32a, 33a, 34aの基端部が互いに平行に離間されて水平に貫通されて固定されている。なお、これら各電極ピン32, 33, 34は、電解質溶液13に含まれている硫酸に対する耐食性を十分に確保するため、タンタルの純度が99. 9%以上であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

そして、これら各電極ピン32, 33, 34は、ケース3に対して一体成形、すなわちモールド成形されている。また、これら各電極ピン32, 33, 34それぞれのリード部32a, 33a, 34aの基端部は、ケース3の長手方向に沿って、このケース3の外側へと平行に突出している。

【 0 0 3 8 】

さらに、これら各電極ピン32, 33, 34におけるケース3の内側に向けて突出した部分であるリード部32a, 33a, 34aの先端部は、これらリード部32a, 33a, 34aの基端部に対して上方に向けて直角に屈曲されている。なお、これら各リード部32a, 33a, 34aの基端部と先端部との間には、これら各リード部32a, 33a, 34aの一部が直角に曲げられた第1の曲げ部37が設けられている。

【 0 0 3 9 】

また、これら各リード部32a, 33a, 34aの先端部は、ケース3の底面部11上に突

設された細長円筒状のボス部35の基端部から先端部へと挿通されて、このケース3の上側に向けて屈曲して突出している。ここで、このケース3に設けられたボス部35は、各リード部32a, 33a, 34aの先端部に対応した位置に、これらリード部32a, 33a, 34aと同数である3個程設けられている。また、これら各リード部32a, 33a, 34aにおけるボス部35の先端部から突出した部分である各電極ピン32, 33, 34の先端部としての接触部32b, 33b, 34bは、さらにケース3の内側へと屈曲されて突出している。なお、これら各電極ピン32, 33, 34のリード部32a, 33a, 34aと接触部32b, 33b, 34bとは、継ぎ目のない一体構造とされている。

【0040】

ここで、これら各電極ピン32, 33, 34の接触部32b, 33b, 34bは、これら各電極ピン32, 33, 34の各リード部32a, 33a, 34aの先端部に対してケース3の内側に向けて直角に屈曲されている。そして、これら各電極ピン32, 33, 34のリード部32a, 33a, 34aと接触部32b, 33b, 34bとの間には、これら各電極ピン32, 33, 34の一部が直角に曲げられた第2の曲げ部38が設けられている。

【0041】

さらに、これら各電極ピン32, 33, 34の接触部32b, 33b, 34bは、ケース3の底面部11上に一体的に突設された細長円柱状の複数の支持突起36の上端部に当接して、これら支持突起36にて支持されている。これら支持突起36は、各電極ピン32, 33, 34の接触部32b, 33b, 34bに対応した位置に、これら電極ピン32, 33, 34の接触部32b, 33b, 34bと同数である3個程設けられている。また、これら支持突起36は、各ボス部35からケース3の長手方向に沿って、この長手方向における一端部側に向けて離間された位置に設けられている。さらに、これら支持突起36は、柱状突起15の先端部に対して略平行になるように各電極ピン32, 33, 34の接触部32b, 33b, 34bの上側を支持する。

【0042】

ここで、これら電極ピン32, 33, 34のうち、ケース3の幅方向の一側に位置する電極ピン32の接触部32bは、ケース3内に収容された電解質溶液保持体25の下面に印刷された参照電極18の直線部26の基端部に接触しており、この参照電極18に対して電氣的に接続されている。また、これら電極ピン32, 33, 34のうち、ケース

3 の幅方向の他側に位置する電極ピン33の接触部33bは、ケース 3 内に収容された電解質溶液保持体25の下面に印刷された対向電極19の直線部28の基端部に接触しており、この対向電極19に対して電氣的に接続されている。

【 0 0 4 3 】

さらに、これら電極ピン32, 33, 34のうち、ケース 3 の幅方向における中央に位置する電極ピン34の接触部34bは、ケース 3 内に収容された電解質溶液保持体25の上面と、この電解質溶液保持体25の上側に配設された基体22の下面との間に挿入されている。また、この電極ピン34の接触部34bは、基体22の下面に印刷された検知電極17の接続片部24に接触しており、この検知電極17に対して電氣的に接続されている。

【 0 0 4 4 】

一方、キャップ 4 の上側部には、円形状の開口部41が開口されており、この開口部41の内部には複数の円形の通気口42が均等に開口された網状体43が一体的に設けられている。ここで、この開口部41は、キャップ 4 の上側部の幅方向における中央部であるとともに、この上側部の長手方向における一端部側に位置している。すなわち、この開口部41は、キャップ 4 をケース 3 に嵌合させた際に、このケース 3 内に位置する基体22に印刷された検知電極17の検知面部23に対向する位置に設けられている。また、この開口部41は、検知電極17の検知面部23の外径寸法に略等しい内径寸法を有している。

【 0 0 4 5 】

さらに、この開口部41には、この開口部41の外側から、フェルト状あるいはクロス状の活性炭にて構成された 2 枚のクロスフィルタであるガス吸着フィルタ44, 45が収容されている。これらガス吸着フィルタ44, 45は、検知するガスに応じて種類や量を選択することが可能であり、吸着特性の向上と有機成分の除去に効果を上げるように構成されている。

【 0 0 4 6 】

そして、この開口部41には、中心にガス取入口46が穿設された略有底円筒状の蓋体としてのキャピラリ47が着脱可能に嵌合されている。そして、このキャピラリ47のガス取入口46の径寸法は、検知するガスに応じて設定されている。また、

キャップ 4 の開口部 41 に嵌合させたキャピラリ 47 の外側には、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などにて形成された撥水性フィルタ 48 が取り付けられている。この撥水性フィルタ 48 は、防塵性や防水性を兼ね備えている。

【 0 0 4 7 】

また、このキャップ 4 の長手方向における他端側に位置する開口縁には、図 2 および図 3 に示すように、このキャップ 4 をケース 3 に嵌合させる際に、このケース 3 の外周部から突出した各電極ピン 32, 33, 34 のリード部 32a, 33a, 34a の基端部が嵌合されて、このキャップ 4 によるケース 3 への嵌合を可能にする凹溝状の嵌合凹部 49 が形成されている。これら嵌合凹部 49 は、各電極ピン 32, 33, 34 のリード部 32a, 33a, 34a の基端部に対応した位置に、これら電極ピン 32, 33, 34 と同数である 3 個程設けられている。また、これら嵌合凹部 49 は、キャップ 4 の長手方向に沿って形成されており、各電極ピン 32, 33, 34 のリード部 32a, 33a, 34a の外径寸法よりも大きな幅寸法を有している。

【 0 0 4 8 】

次に、上記一実施の形態の組み立て動作を説明する。

【 0 0 4 9 】

まず、電解質溶液貯留部 2 に電解質溶液 13 が所定量注入されて貯留されたケース 3 に一体成形された各電極ピン 32, 33, 34 のうち、このケース 3 の幅方向における両側部に位置する電極ピン 32, 33 の接触部 32b, 33b のみを、このケース 3 の内側に向けて屈曲させる。

【 0 0 5 0 】

この後、電解質溶液保持体 25 における参照電極 18 および対向電極 19 が印刷された側を下側に向けて、この電解質溶液保持体 25 をケース 3 の各柱状突起 15 上である各内リブ 14 の内側に載置させる。

【 0 0 5 1 】

このとき、この電解質溶液保持体 25 の切欠凹部 20 に、ケース 3 の幅方向における中央部に位置する電極ピン 34 の接触部 34b を挿通させるとともに、この電解質溶液保持体 25 に印刷された参照電極 18 の直線部 26 の基端部を、ケース 3 の幅方向の一側に位置する電極ピン 32 の接触部 32b に接触させ、さらに、この電解質溶液

保持体25に印刷された対向電極19の直線部28の基端部を、ケース3の幅方向の他側に位置する電極ピン33の接触部33b先端部に接触させる。

【0052】

この状態で、このケース3の幅方向における中央部に位置する電極ピン34の接触部34bをケース3の内側に向けて屈曲させて、この電極ピン34の接触部34bを電解質溶液保持体25の上面に接触させる。

【0053】

この後、基体22における検知電極17が印刷された側を下側に向けるとともに、この検知電極17の接続片部24をケース3内の各電極ピン32, 33, 34側に向けた状態で、この基体22の周縁部を均等にケース3の外周壁部12よりも外側に突出させて、この基体22をケース3内に収容された電解質溶液保持体25上に載置させる。

【0054】

このとき、この基体22に印刷された検知電極17の接続片部24を、ケース3の幅方向における中央部に位置しこのケース3に収容された電解質溶液保持体25の上面へと突出した電極ピン34の接触部34bに接触させる。

【0055】

この状態で、キャップ4の各嵌合凹部49にケース3の外周壁部12から突出した各電極ピン32, 33, 34のリード部32a, 33a, 34aの基端部が挿通するように、このケース3の外周壁部12とキャップ4の周縁との間で、基体22の周縁部を挟みつつ、このキャップ4の周縁をケース3の外周壁部12に嵌合させる。

【0056】

さらに、このキャップ4の開口部41に対して必要に応じてガス吸着フィルタ44, 45を収容させた後、このキャップ4の開口部41にキャピラリ47を嵌合させる。

【0057】

また、このキャピラリ47に開口されたガス取入口46を閉塞するように、このキャピラリ47の外側に必要に応じて撥水性フィルタ48を貼り付ける。

【0058】

上述したように、上記一実施の形態によれば、電解質溶液13を保持する電解質溶液保持体25の表面に参照電極18および対向電極19のそれぞれを直接スクリーン

印刷させることにより、これら参照電極18、対向電極19および電解質溶液保持体25を一部品にできるから、これら参照電極18、対向電極19および電解質溶液保持体25にて構成される電気化学式ガスセンサ1の部品点数を削減および低減でき、この電気化学式ガスセンサ1の製造および小型化を容易にできる。

【0 0 5 9】

また、電解質溶液保持体25の同一面である一方の面に参照電極18および対向電極19のそれぞれを互いに絶縁させて印刷させたので、これら参照電極18および対向電極19を同時に電解質溶液保持体25の一方の面に形成できるから、この電解質溶液保持体25への参照電極18および対向電極19の形成を容易にできる。よって、これら参照電極18、対向電極19および電解質溶液保持体25を備えた電気化学式ガスセンサ1の製造工程を簡略化できる。

【0 0 6 0】

そして、基体22の一方の面である下面に印刷された検知電極17を、基体22と電解質溶液保持体25とで挟み込むように配置するとともに、この電解質溶液保持体25の一方の面である下面に印刷された参照電極18および対向電極19を、ケース3の電解質溶液貯留部2とこの電解質溶液貯留部2内に貯留された電解質溶液13とのそれぞれを臨むようにこのケース3内に配置することによって、これら検知電極17、参照電極18、対向電極19、基体22および電解質溶液保持体25により構成されるセル21の部品点数を減少できるから、このセル21をより薄型かつ小型にできる。

【0 0 6 1】

さらに、ケース3の電解質溶液貯留部2内に複数の柱状突起15を設け、これら柱状突起15を支柱として機能させて、これら柱状突起15によって電解質溶液保持体25および基体22のそれぞれを変形させることなくケース3とキャップ4との間に保持できるとともに、この電解質溶液保持体25を基体22に印刷された検知電極17に密着させることができる。

【0 0 6 2】

したがって、ケース3の電解質溶液貯留部2内に他の部材などを取り付けるなどして部品点数を増加させることなく、これらケース3とキャップ4との間に電

解質溶液保持体25および基体22のそれぞれを保持できるから、電気化学式ガスセンサ 1 の部品点数をより削減できるとともに、この電気化学式ガスセンサ 1 の製造および小型化をより容易にできる。

【 0 0 6 3 】

また、ケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内に設けた各柱状突起15の側面に供給溝部16を設け、この供給溝部16による毛細管現象によって、ケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内に貯留された電解質溶液13を電解質溶液保持体25へと伝えて浸透させる構成としたので、このケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内に他の部材などを取り付けるなどして部品点数を増加させることなく、この電解質溶液貯留部 2 内に貯留させた電解質溶液13を電解質溶液保持体25へと導いて浸透できるから、電気化学式ガスセンサ 1 の部品点数をより削減できるとともに、この電気化学式ガスセンサ 1 の製造および小型化をより容易にできる。

【 0 0 6 4 】

そして、これら供給溝部16が形成された柱状突起15上に設置される電解質溶液保持体25における参照電極18と対向電極19との間に電解質溶液13が集中して浸透するように、これら柱状突起15をケース 3 の底面部11における中央部に互いに離間させて形成したので、これら参照電極18および対向電極19による電気化学式ガスセンサ 1 の感度を的確に確保できる。

【 0 0 6 5 】

さらに、電解質溶液保持体25をガラスウールにより形成したので、この電解質溶液保持体25の製造を容易にできるとともに、この電解質溶液保持体25の表面に参照電極18および対向電極19のそれぞれをスクリーン印刷などにより設けることが可能となるから、これら参照電極18および対向電極19による電解質溶液保持体25への製造をより容易にできる。

【 0 0 6 6 】

このとき、これら参照電極18および対向電極19のそれぞれをスクリーン印刷により電解質溶液保持体25の表面に印刷することによって、これら参照電極18および対向電極19に含まれている触媒を電解質溶液保持体25の内部にまで浸透できるから、これら参照電極18および対向電極19による電解質溶液保持体25への密着性

を向上でき、この電解質溶液保持体25の表面に対して振動や衝撃に強く、これら振動あるいは衝撃などによる剥離が起きにくい参照電極18および対向電極19を簡単な構成で確実に形成できる。

【0 0 6 7】

そして、通気性および疎水性を有する多孔質な細長帯状のメンブレンシート31の中央部を、ケース3内に收容された基体22の上部6に位置させて接触させるとともに、このメンブレンシート31の両端部を、電解質溶液保持体25および基体22の両側部を介して、ケース3の底面部11に接触させた状態で、このメンブレンシート31をケース3の電解質溶液貯留部2内に收容させたので、このケース3やキャップ4などに別途ガス抜き用の開口部などを設けることなく、これらケース3およびキャップ4により形成される電気化学式ガスセンサ1をどのような方向に向けて設置した場合であっても、この電気化学式ガスセンサ1の電解質溶液貯留部2内のガスを外部へと逃がすことができる。

【0 0 6 8】

すなわち、このケース3の電解質溶液貯留部2内に貯留された電解質溶液13は、一般的に吸湿性を有する硫酸水溶液であるので、この電解質溶液13による吸湿性によって、この電解質溶液13が雰囲気中の水分を吸収して、この電解質溶液13の液量が徐々に増加する結果、この電解質溶液13が貯留された電解質溶液貯留部2内の圧力が徐々に増加してしまう。

【0 0 6 9】

このとき、この電解質溶液貯留部2内のガスが、メンブレンシート31および基体22を介してキャップ4の開口部41から外部へと解放されるので、このケース3の電解質溶液貯留部2内の圧力を外部の圧力と均等にできるから、このケース3の電解質溶液貯留部2に貯留された電解質溶液13の液漏れを簡単な構成で確実に容易に防止できる。

【0 0 7 0】

さらに、各電極ピン32, 33, 34をケース3に対してモールド成形させて一体的に構成したので、これら電極ピン32, 33, 34およびケース3が一部品となる。このため、これら電極ピン32, 33, 34およびケース3を備えた電気化学式ガスセンサ1の

構造を簡略にできるとともに、部品点数を削減できるから、この電気化学式ガスセンサ 1 の組立工数を少なくでき、製造性をより向上できる。また、各電極ピン 32, 33, 34 間がケース 3 の外周壁部 12 にて互いに絶縁される構成となるので、これら電極ピン 32, 33, 34 間のリークの発生を抑制できる。

【0 0 7 1】

そして、各電極ピン 32, 33, 34 それぞれの接触部 32b, 33b, 34b を検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれに接触させて、これら検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれを各電極ピン 32, 33, 34 の第 2 の曲げ部 38 によるバネ機能によってケース 3 内に保持させたので、これら検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれによるケース 3 内への保持をより確実にできるとともに、これら検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれに対して電極ピン 32, 33, 34 の接触部 32b, 33b, 34b を確実に接触させることができる。

【0 0 7 2】

なお、上記一実施の形態では、電解質溶液保持体 25 の表面に参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれを印刷させたが、これら参照電極 18 および対向電極 19 のいずれか一方のみを電解質溶液保持体 25 の表面に印刷しても、これら参照電極 18 および対向電極 19 のいずれか一方と電解質溶液保持体 25 とを一部品にできるから、上記一実施の形態と同様の作用効果を奏することができる。

【0 0 7 3】

また、この電解質溶液保持体 25 の一方の面上に参照電極 18 を印刷するとともに、この電解質溶液保持体 25 の他方の面上に対向電極 19 を印刷しても、これら参照電極 18、対向電極 19 および電解質溶液保持体 25 を一部品にできる。よって、上記一実施の形態と同様の作用効果を奏することができるとともに、参照電極 18 と対向電極 19 とを電解質溶液保持体 25 の同一面上に形成する場合に比べて、これら参照電極 18 および対向電極 19 のそれぞれを相対的に小さい電解質溶液保持体 25 に形成できるから、この電解質溶液保持体 25 の小型化がより可能となり、電気化学式ガスセンサ 1 の小型化がより可能となる。

【0 0 7 4】

さらに、ケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内である底面部 11 上に複数の柱状突起

15を設けたが、このケース 3 とキャップ 4 との間に收容される電解質溶液保持体 25および基体 22のそれぞれを変形させることなく、これらケース 3 とキャップ 4 との間に保持できる構成であれば、この柱状突起 15は、少なくとも一つ以上あればよい。

【 0 0 7 5 】

また、これら各柱状突起 15のそれぞれに形成された供給溝部 16は、ケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内に貯留された電解質溶液 13を毛細管現象によって電解質溶液保持体 25へと供給させて浸透できる構成であれば、これら供給溝部 16の形状は、角張っていても、丸みを帯びていても電解質溶液 13の浸透には大差がないため、どのような構成であってもよい。

【 0 0 7 6 】

さらに、セル 21の検知電極 17、参照電極 18、対向電極 19に電氣的に接続される各電極ピン 32, 33, 34をケース 3 と一体的にモールド成形させたが、これら各電極ピン 32, 33, 34をキャップ 4 にモールド成形することも可能であり、さらには、これらケース 3 とキャップ 4 との間に各電極ピン 32, 33, 34を設けることもできる。

【 0 0 7 7 】

また、各電極ピン 32, 33, 34のそれぞれをタンタルにて継ぎ目なく一体構造として成形したが、これら各電極ピン 32, 33, 34のそれぞれを、タンタルを含有する合金にて継ぎ目なく一体構造として成形してもよい。

【 0 0 7 8 】

さらに、これら各電極ピン 32, 33, 34のそれぞれを第 1 の曲げ部 37と第 2 の曲げ部 38とのそれぞれにて略 S 字状に屈曲させて、これら各電極ピン 32, 33, 34によるバネ性を確保させたが、これら各電極ピン 32, 33, 34によるバネ機能によって検知電極 17、参照電極 18および対向電極 19のそれぞれをケース 3 内に確実に保持できれば、これら各電極ピン 32, 33, 34に少なくとも一つ以上の曲げ部を形成すればよい。

【 0 0 7 9 】

【実施例】

次に、上記一実施の形態の実施例を説明する。

【 0 0 8 0 】

(実験例 1)

まず、電極ピン32, 33, 34の材料を選定するため、電解質溶液13として使用される硫酸に対する耐久性について実験した。

【 0 0 8 1 】

電極ピン32, 33, 34の材料としての試験金属としては、S U S 3 0 3 A、S U S 3 1 6 L、S U S 3 2 1、ニッケル(N i)、モネル(商品名:大同スペシャルメタル社製)(N i - C o - C u 合金)、およびハステロイ C-2 7 6 (商品名:ヘインズ社製)(N i - M o - C r 合金)、チタン(T i)、タンタル(T a)、金めっき(母材:りん青銅)、金(A u)、パラジウム(P d)および白金(P t)を選択した。

【 0 0 8 2 】

そして、これら試験材料を個別に 5 0 ℃の 4 0 %硫酸水溶液中に浸漬させ、その変化を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

耐硫酸性試験	試験条件:50℃ 40%硫酸水溶液中に浸漬				
試験金属	試 験 期 間				判定
	2 日	7 日	3 0 日	6 0 日	
S U S 3 0 3 A	△	×	×	×	使用不可
S U S 3 1 6 L	△	×	×	×	使用不可
S U S 3 2 1	×	×	×	×	使用不可
ニッケル(N i)	×	×	×	×	使用不可
モネル(Ni-Co-Cu)	△	×	×	×	使用不可
ハステロイ C-276(Ni-Mo-Cr)	△	×	×	×	使用不可
チタン(T i)	○	△	×	×	使用不可
タンタル(T a)	○	○	○	○	使用可能
金めっき(母材:りん青銅)	△	×	×	×	使用不可
金(A u)	○	○	○	○	使用可能
パラジウム(P d)	○	△	×	×	使用不可
白金(P t)	○	○	○	○	使用可能
×:顕著な溶解もしくは変質 △:一部変質 ○:変化なし					

【 0 0 8 4 】

この結果、表 1 に示すように、耐硫酸性の面においては、電極ピン32, 33, 34の材料としてタンタル、金および白金を使用することが最適であることが判定でき

た。

【 0 0 8 5 】

(実験例 2)

次に、上記実験例 1 によって選定された耐硫酸性を有する試験材料において、機械的性質からの電極ピン 32, 33, 34 への適応性について調査すべく、ヤング率とビッカース硬さについて調査するとともに、これら接触性を評価した。

【 0 0 8 6 】

対象金属としては、上記実験例 1 で良好な結果が得られたタンタル、金および白金を選択した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

対象金属	弾性	硬さ	判定
	ヤング率 $[\text{N}/\text{m}^2]$	ビッカース硬さ	
タンタル(Ta)	18.6×10^{10}	60 ~ 100	良好
金(Au)	7.8×10^{10}	20	不適
白金(Pt)	16.8×10^{10}	38 ~ 40	不適

【 0 0 8 8 】

この結果、表 2 に示すように、電極ピン 32, 33, 34 の材料としてタンタルを用いた場合には、ヤング率およびビッカース硬さのそれぞれが大きいので、この電極ピン 32, 33, 34 と検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 との接触性を良好に維持できる。また、図示しないソケットなどへの差し入れなどを繰り返しても問題が生じにくい。

【 0 0 8 9 】

一方、電極ピン 32, 33, 34 の材料として金を用いた場合には、ヤング率およびビッカース硬さのそれぞれが小さいので、柔らかく変形しやすい。このため、検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 との接触部分において接触不良が起きやすく、電気化学式ガスセンサ 1 としての特性が大きく変化してしまい、ソケットなどへの挿入時に傷が付きやすく変形しやすい。

【 0 0 9 0 】

また、電極ピン32, 33, 34の材料として白金を用いた場合には、タンタルを用いた場合と同等程度のヤング率を有するので、変形に対する耐久性があるが、ビッカース硬さが小さく、柔らかいため、ソケットなどへの挿入時に傷が付きやすく変形しやすい。

【0 0 9 1】

したがって、上記実施例によれば、ケース3の電解質溶液貯留部2に貯留される電解質溶液13が硫酸水溶液である場合には、このケース3にモールド成形された電極ピン32, 33, 34のそれぞれをタンタルにて継ぎ目なく一体構造として成形することにより、構造が簡略化し、溶接などの接続工程が不要になるとともに、このタンタルは硫酸に対して耐食性を有し比較的安価であるので、これら電極ピン32, 33, 34による硫酸に対する耐食性を確保できるとともに、電気化学式ガスセンサ1の製造性を向上できる。

【0 0 9 2】

また、電極ピン32, 33, 34の材料としてタンタルを用いることにより、このタンタルは比較的大きな剛性を有するから、このタンタルにて継ぎ目なく一体構造とし、第2の曲げ部38などの曲げ部を有する電極ピン32, 33, 34が有する剛性によって、検知電極17、参照電極18および対向電極19のそれぞれをケース3およびキャップ4のいずれかの内部に確実に保持できる。

【0 0 9 3】

【発明の効果】

請求項1記載の電気化学式センサによれば、電解質溶液が硫酸を含んでいる場合には、電極ピンの接触部およびリード部を継ぎ目なく一体構造とするとともに、タンタルおよびこのタンタルを含んだ合金のいずれかからなる電極ピンとすることにより、この電極ピンの硫酸に対する耐食性を確保できるとともに、製造性を向上でき、また、この電極ピンの剛性によって、検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースに確実に保持できるとともに、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに対して電極ピンを確実に接触できる。

【0 0 9 4】

請求項2記載の電気化学式センサによれば、請求項1記載の電気化学式センサ

の効果に加え、電極ピンをケースおよびキャップのいずれかと一体成形することにより、これら電極ピンとケースおよびキャップのいずれかが一部品となるから、構造が簡略となるとともに部品点数を削減できるので、組立工数を少なくでき製造性をより向上できる。

【 0 0 9 5 】

請求項 3 記載の電気化学式センサによれば、請求項 1 または 2 記載の電気化学式センサの効果に加え、電極ピンの曲げ部にて検知電極、参照電極および対向電極のいずれかをケースおよびキャップのいずれかに保持させることにより、この電極ピンの曲げ部の有するバネ機能によって、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかを確実にケースおよびキャップのいずれかに保持できるとともに、これら検知電極、参照電極および対向電極のいずれかに対して電極ピンを確実に接触できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電気化学式センサの一実施の形態を示す分解上面図である。

【図 2】

同上電気化学式センサを示す分解断面図である。

【図 3】

同上電気化学式センサを示す断面図である。

【図 4】

同上電気化学式センサを示す説明上面図である。

【図 5】

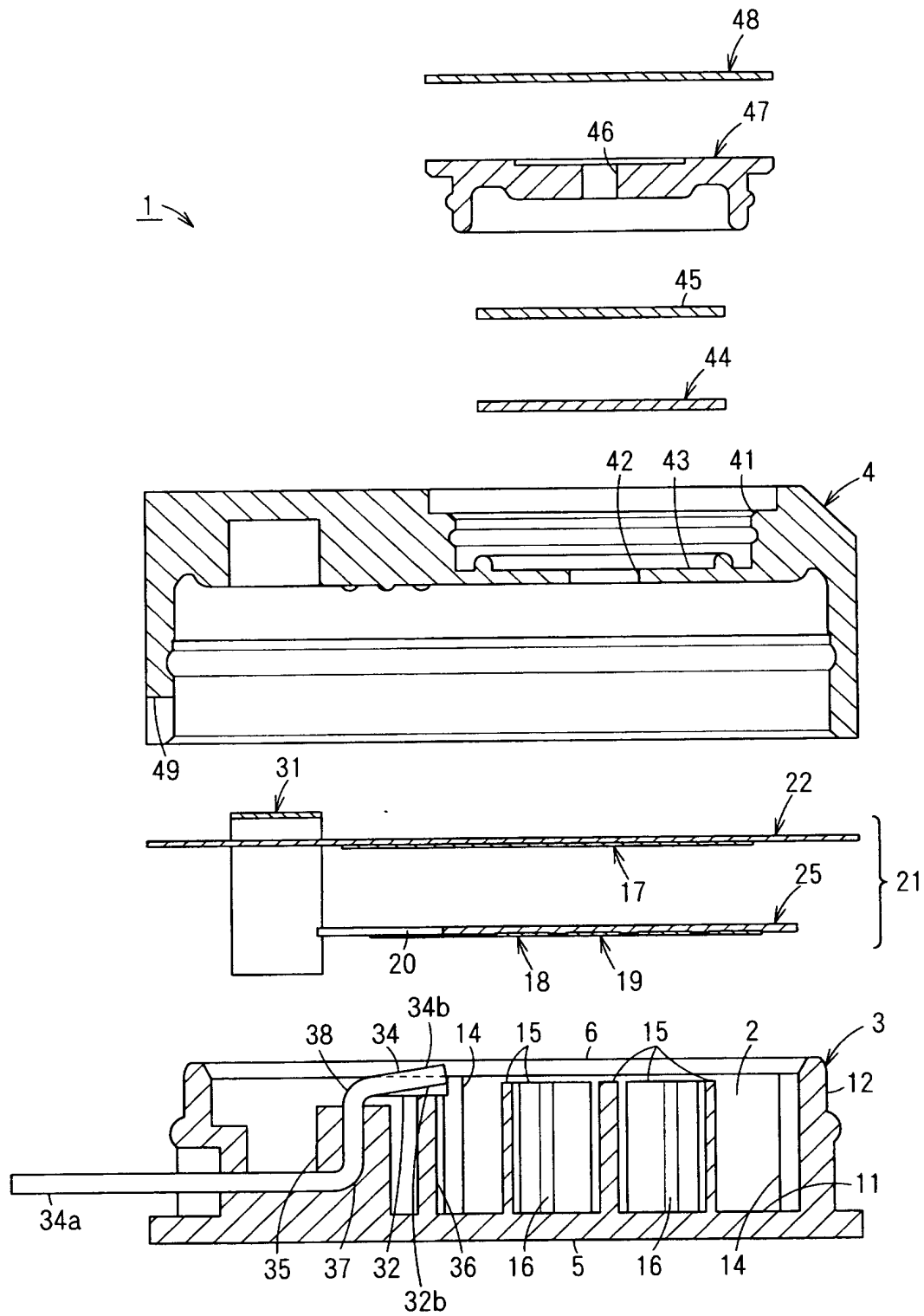
同上電気化学式センサのセルを示す断面図である。

【符号の説明】

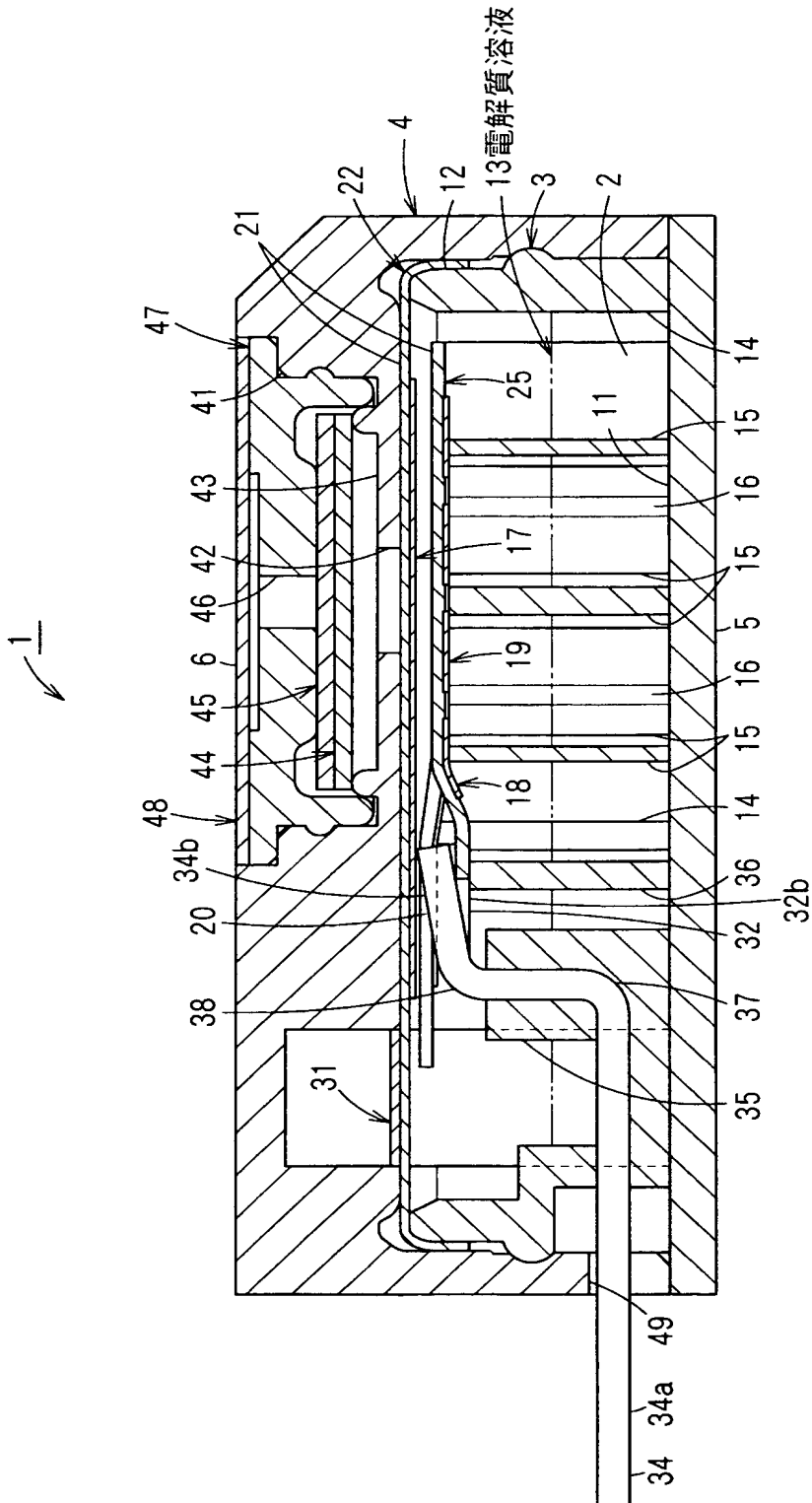
- 1 電気化学式センサとしての電気化学式ガスセンサ
- 2 電解質溶液貯留部
- 3 ケース
- 4 キャップ
- 13 電解質溶液

- 17 検知電極
- 18 参照電極
- 19 対向電極
- 32, 33, 34 電極ピン
- 32a, 33a, 34a リード部
- 32b, 33b, 34b 接触部
- 38 曲げ部としての第 2 の曲げ部

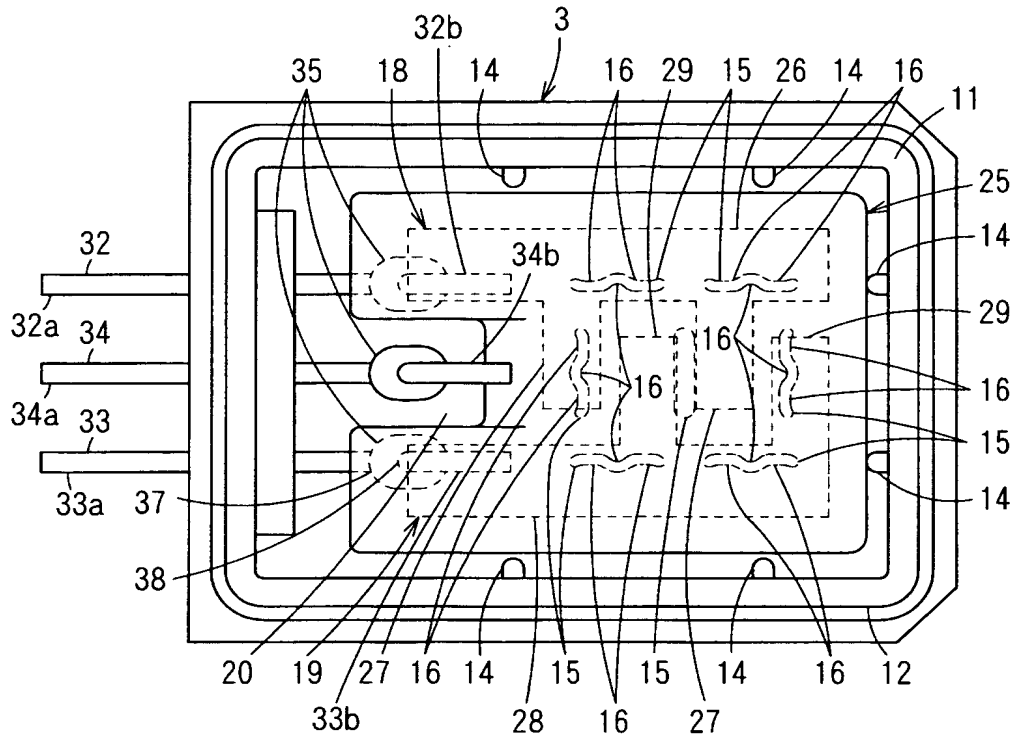
【図 2】



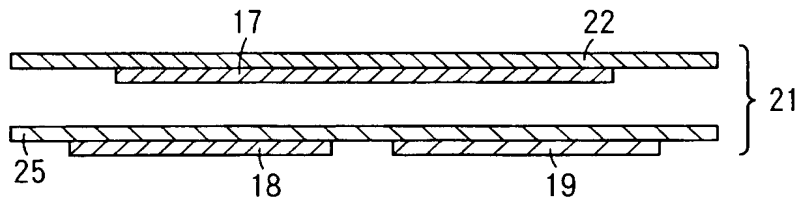
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性に優れ製造性が向上した電気化学式センサを提供する。

【解決手段】 ケース 3 の電解質溶液貯留部 2 内の電解質溶液は硫酸を含んでいる。ケース 3 内に収容した検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 に電極ピン 32, 33, 34 を接触する。電極ピン 32, 33, 34 はタンタルからなり、この電極ピン 32, 33, 34 の接触部 32b, 33b, 34b とリード部 32a, 33a, 34a とを継ぎ目なく一体構造とする。タンタルは硫酸に対して耐食性を有し比較的安価である。電極ピン 32, 33, 34 による硫酸に対する耐食性を確保でき、製造性が向上する。タンタルは比較的大きな剛性を有する。電極ピン 32, 33, 34 の剛性にて検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 をケース 3 内に確実に保持できる。検知電極 17、参照電極 18 および対向電極 19 に対して電極ピン 32, 33, 34 を確実に接触できる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 4 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 1 8 0 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 1 1 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1

丸三ビル

氏 名

根本特殊化学株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 2 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都杉並区上荻 1 丁目 1 5 番 1 号

丸三ビル内

氏 名

根本特殊化学株式会社